

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

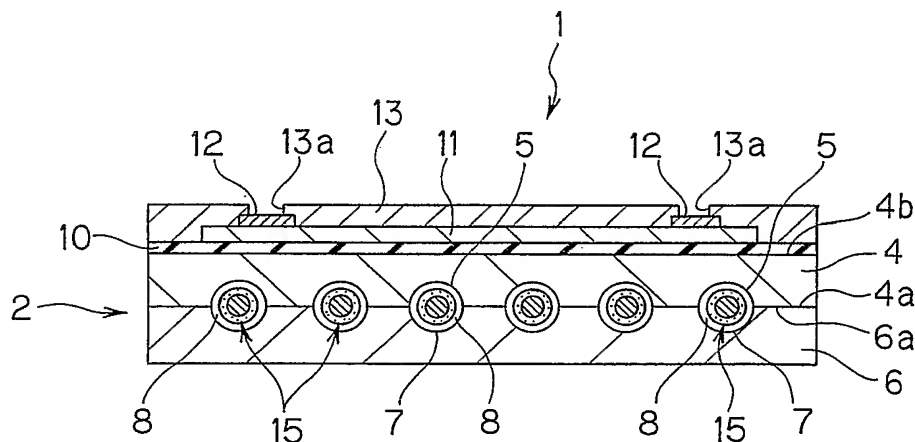
(10) 国際公開番号  
WO 2005/082777 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 3/32, 3/38, (72) 発明者; および  
B01J 19/00, 35/02, 37/02 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木原 健 (KI-HARA, Takeshi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 八木 裕 (YAGI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 綱一 (SUZUKI, Koichi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 荻原 吉章 (OGIWARA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6 番 1 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 二宮 淳司 (NINOMIYA, Junji) [JP/JP]; 〒130-0013 東京都 墨田区 錦糸一丁目 2 番 1 号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP). 石川 和徳 (ISHIKAWA, Kazunori) [JP/JP]; 〒130-0013 東京都 墨田区 錦糸一丁目 2 番 1 号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003676
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 25 日 (25.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-55922 2004 年 3 月 1 日 (01.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8322 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 古河スカイ株式会社 (FURUKAWA-SKY ALUMINUM CORP.) [JP/JP]; 〒130-0013 東京都 墨田区 錦糸一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 米田 潤三, 外 (YONEDA, Junzo et al.); 〒101-0043 東京都 千代田区 神田富山町 2 8 番地 2 松井ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: MICRO-REACTOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: マイクロリアクターおよびその製造方法



(57) Abstract: A micro-reactor and a method of manufacturing the micro-reactor. The micro-reactor comprises a bonded body formed by bonding a set of substrates, flow passages structured of micro groove parts formed on the bonded surface of at least one of the substrates, and catalyst carrying members disposed in the flow passages. The method comprises the steps of manufacturing catalyst carrying members separately from the formation of the bonded body and disposing the catalyst carrying members in the flow passages when the bonded body is formed.

(57) 要約: マイクロリアクターの構成を、1組の基板が接合された接合体と、上記の基板の少なくとも一方の基板の接合面に形成された微細溝部で構成された流路と、該流路内に配設された触媒担持部材と、を備えるものとし、このようなマイクロリアクターの製造では、接合体の形成と別に触媒担持部材を作製し、接合体の形成時に流路内に触媒担持部材を配設する。

WO 2005/082777 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## マイクロリアクターおよびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、マイクロリアクター、特に担持した触媒により所望の反応を進行させるためのマイクロリアクターと、このマイクロリアクターの製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 従来から、触媒を利用したリアクターが種々の分野で使用されており、目的に応じて最適な設計がなされている。

- 一方、近年、地球環境保護の観点で二酸化炭素等の地球温暖化ガスの発生がなく、また、エネルギー効率が低いことから、水素を燃料とすることが注目されている。特に、燃料電池は水素を直接電力に変換できることや、発生する熱を利用するコジェネレーションシステムにおいて高いエネルギー変換効率が可能なことから注目されている。これまで燃料電池は宇宙開発や海洋開発等の特殊な条件において採用されてきたが、最近では自動車や家庭用分散電源用途への開発が進んでおり、また、携帯機器用の燃料電池も開発されている。

- 携帯機器用の燃料電池では小型化が必須であり、炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素ガスを生成する改質器の小型化が種々検討されている。例えば、シリコン基板やセラミックス基板にマイクロチャネルを形成し、このマイクロチャネル内に触媒を担持したマイクロリアクター（特開2002-252014号公報）が開発されている。

- しかしながら、水素製造用のマイクロリアクターを含めて、従来のマイクロリアクターはマイクロチャネル内に触媒を担持しているため、触媒の担持性を考慮してマイクロリアクターの材質を選定する必要があり、熱の利用効率が悪い材料を使用せざるを得ない場合があった。また、マイクロチャネル内に触媒を担持する工程において、マイクロチャネルが形成された基板面の清浄性が失われ、基板の接合によるマイクロリアクター作製に支障を来すという問題があった。また、マイクロチャネル内に担持した触媒が、後工程において著しく汚染されたり失活する場合あり、使用できる触媒が制限されたり、製造工程管理が難しいという問題もあった。さらに、従来のマイクロリアクターは、反応効率が低く、

より反応効率の高いマイクロリアクターが要望されている。

### 発明の開示

本発明は、上述のような実情に鑑みてなされたものであり、小型で高効率の触媒反応を  
5 可能とするマイクロリアクターと、このマイクロリアクターを簡便に製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

このような目的を達成するために、本発明のマイクロリアクターは、1組の基板が接合された接合体と、前記基板の少なくとも一方の基板の接合面に形成された微細溝部で構成された流路と、該流路内に配設された触媒担持部材と、を備えるような構成とした。

10 本発明の他の態様として、前記触媒担持部材は、金属基体と、該金属基体を被覆する金属酸化膜と、該金属酸化膜に担持された触媒とを備えるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属酸化膜が前記金属基体の陽極酸化により形成されたものであるような構成、あるいは、前記金属酸化膜がベーマイルト処理により形成されたものであるような構成とした。

15 本発明の他の態様として、前記接合体は、少なくとも一方の基板に発熱体を備えるような構成とし、また、前記発熱体が絶縁層を介して前記基板に設けられているような構成とした。

本発明の他の態様として、前記触媒担持部材は、電熱体と、該電熱体を被覆する金属酸化膜と、該金属酸化膜に担持された触媒とを備えるような構成とした。

20 本発明の他の態様として、前記金属酸化膜がベーマイルト処理により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記触媒担持部材は、電熱体と、該電熱体を被覆する金属膜と、該金属膜を被覆する金属酸化膜と、該金属酸化膜に担持された触媒とを備えるような構成とした。

25 本発明の他の態様として、前記金属酸化膜が前記金属膜の陽極酸化により形成されたものであるような構成、あるいは、前記金属酸化膜がベーマイルト処理により形成されたものであるような構成とした。

このような本発明によれば、触媒担持部材が流路内に配設されており、基板壁面（流路壁面）に触媒を直接担持したものではないので、触媒担持性を考慮することなく基板を選

定することができ、例えば、熱伝導率の高い基板を使用して発熱源からの熱伝導を高めて反応効率を向上させることができ、あるいは、熱伝導率の低い基板を使用して流路内の熱の放出を防止して熱の利用効率を向上させることができ、また、触媒担持部材が電熱体を有する場合には、触媒を瞬時に適温に加熱することができ、停止状態から始動したときの立ち上がり速度が速く、かつ、投入電力の利用効率の高いマイクロリアクターが可能となる。

本発明のマイクロリアクターの製造方法は、接合体を構成するための1組の基板の少なくとも一方の基板の片面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、表面に触媒を担持した触媒担持部材を形成する触媒担持工程と、前記微細溝部内に前記触媒担持部材を配設して前記1組の基板を対向させ接合することにより、前記微細溝部で構成された流路を有し、該流路内に前記触媒担持部材を備えた接合体を形成する接合工程と、を有するような構成とした。

また、本発明のマイクロリアクターの製造方法は、接合体を構成するための1組の基板の少なくとも一方の基板の片面に複数の微細溝部を形成する溝部形成工程と、表面に触媒を担持した触媒担持部材を形成する触媒担持工程と、前記微細溝部内に前記触媒担持部材を配設して前記1組の基板を対向させ接合することにより、複数の前記微細溝部で構成された複数の流路を有し、各流路内に前記触媒担持部材を備え、各流路の両端開口部が2つの端面にそれぞれ露出した接合体を形成する第1接合工程と、前記接合体の流路の開口部が露出している2つの端面に、折り返し用の流路を備えた終端部材を接合することにより、1つの連続した流路を形成する第2接合工程と、を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記触媒担持工程では、金属基体の表面に金属酸化膜を形成し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属基体の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成するような構成、あるいは、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記触媒担持工程では、電熱体を金属酸化膜で被覆し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記触媒担持工程では、電熱体を金属膜で被覆し、さらに該

金属膜を金属酸化膜で被覆し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属膜の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成するような構成、あるいは、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成するような構成とした。

- 5      このような本発明によれば、基板の微細溝部に直接触媒を担持することなく、基板への微細溝部形成と独立して触媒担持部材が作製されるので、触媒担持量のバラツキが抑制され、均一な触媒担持が可能であり、かつ、触媒の汚染や失活が生じることが防止され、また、基板面の清浄性が失われることがなく、基板の接合の信頼性が高いものとなり、難しい製造工程管理も不要となる。

10

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

図 2 は、図 1 に示されるマイクロリアクターの A-A 線における拡大縦断面図である。

- 15      図 3 は、図 1 に示されるマイクロリアクターの接合体を構成する基板を離間させ、触媒担持部材を取り出した状態を示す斜視図である。

図 4 は、図 1 に示されるマイクロリアクターを構成する触媒担持部材の縦断面図である。

図 5 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す基板の平面図である。

図 6 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図 2 相当の縦断面図である。

図 7 は、図 6 に示されるマイクロリアクターを構成する触媒担持部材の斜視図である。

- 20      図 8 は、図 7 に示される触媒担持部材の拡大断面図である。

図 9 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図である。

図 10 は、図 9 に示されるマイクロリアクターの B-B 線における拡大縦断面図である。

図 11 は、図 9 に示されるマイクロリアクターを構成する触媒担持部材の縦断面図である。

- 25      図 12 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図である。

図 13 は、図 12 に示されるマイクロリアクターの C-C 線における拡大縦断面図である。

図 14 A から図 14 C は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図15Aから図15Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図16Aから図16Dは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

- 5 図17Aから図17Bは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図18Aから図18Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

#### 10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

[マイクロリアクター]

(第1の実施形態)

- 図1は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図2は図1に示  
15 されるマイクロリアクターのA-A線における拡大縦断面図である。図1および図2にお  
いて、本発明のマイクロリアクター1は、一方の面4aに微細溝部5が形成された基板4  
と、一方の面6aに微細溝部7が形成された基板6とが、微細溝部5と微細溝部7が対向  
するように接合された接合体2を有している。この接合体2の内部には、対向する微細溝  
部5、7で構成された流路8が形成されており、この流路8の内部に触媒担持部材15が  
20 配設されている。また、上記の接合体2の1つの端面には、流路8の両端開口が露出して  
おり、それぞれ原料導入口8aと生成物回収口8bを構成している。また、基板4の表面  
4b上には、絶縁層10を介して発熱体11が設けられており、発熱体11には電極12、  
12が形成され、この電極12、12が露出するような電極開口部13a、13aを有す  
る発熱体保護層13が、発熱体11を覆うように設けられている。

- 25 図3は、図1に示されるマイクロリアクター1の接合体2を構成する基板4と基板6を  
離間させ、流路8内に配設された触媒担持部材15を取り出した状態を示す斜視図である。  
図3に示されるように、微細溝部5は櫛状のリブ4A、4Bの各先端部において180度  
折り返すように形成され、端部5aから端部5bまで蛇行して連続する形状である。また、  
微細溝部7も櫛状のリブ6A、6Bの各先端部において180度折り返すように形成され、

端部 7 a から端部 7 b まで蛇行して連続する形状である。そして、微細溝部 5 と微細溝部 7 は、基板 4, 6 の接合面に対して対称関係にあるパターン形状である。

また、触媒担持部材 15 は、上記の微細溝部 5, 7 の蛇行形状に対応して蛇行した 1 本の部材であり、その断面構造は、図 4 に示されるように、金属基体 16 を覆うように金属酸化膜 17 を備え、この金属酸化膜 17 に触媒 C を担持したものである。

接合体 2 は、上記のような基板 4, 6 を、触媒担持部材 15 を微細溝部 5, 7 に位置させて接合したものであり、微細溝部 5 の端部 5 a が微細溝部 7 の端部 7 a 上に位置し、微細溝部 5 の端部 5 b が微細溝部 7 の端部 7 b 上に位置して、微細溝部 5 と微細溝部 7 が完全に対向して流路 8 が構成されている。このような微細溝部 5, 7 で構成され、内部に触媒担持部材 15 が配設された流路 8 は、その流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状が略円形状となっている。さらに、櫛状のリブ 4 A, 4 B やリブ 6 A, 6 B の各先端部での流路 8 の折り返しは角部のない丸みをもつものとなっている。そして、微細溝部 5 の端部 5 a と微細溝部 7 の端部 7 a が原料導入口 8 a をなし、微細溝部 5 の端部 5 b と微細溝部 7 の端部 7 b が生成物回収口 8 b をなしている。

マイクロリアクター 1 を構成する基板 4, 6 は、流路 8 内での反応に支障を来たさない材質であれば特に制限はなく、金属、シリコン、セラミックス等の材質から適宜選定することができる。また、本発明では、流路 8 の壁面に触媒を直接担持させないので、触媒担持性を考慮することなく基板 4, 6 の材質を選定することができる。

基板 4, 6 用の金属材料としては、流路 8 内での反応に支障を来たさない材質であれば特に制限はなく、例えば、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁層 10）を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることができる。これらの金属の中で、特に Al が加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。また、セラミックス材料としては、 $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、SiC、AlN、 $ZrO_2$  等を挙げることができる。

基板 4, 6 の厚みは、マイクロリアクター 1 の大きさ、使用する基板材料の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 5, 7 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、 $100\mu m \sim 2mm$  程度の範囲で設定することができる。

金属基板 4, 6 に形成される微細溝部 5, 7 は、後述するような触媒担持部材 15 を内



部に配設した状態で流路8を形成することが可能であればよく、図示例の形状に限定されるものではない。図示例では、流路8の方向が変化する箇所では、流路方向がU字型になめらかに変化するよう微細溝部5、7が形成されているが、内壁面が折れ曲がっている部位（例えば、コ字形状部位）が存在してもよい。また、流体の流れ方向に垂直な断面における微細溝部4、6の内壁面の形状は、円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状でもよく、また、流路8の内部に配設する触媒担持部材15の形状等に対応して、V字形状、コ字形状等、適宜設定することができる。このような微細溝部4、6の深さや幅は、マイクロリアクター1の用途、触媒担持部材15の形状、寸法等を考慮して設定することができ、例えば、深さは200～800 $\mu$ m程度の範囲内、幅は200 $\mu$ m～10mm程度の範囲内で設定することができる。また、流路8の長さも、マイクロリアクター1の用途等を考慮して設定することができ、例えば、80～320mm程度の範囲とすることができる。

マイクロリアクター1を構成する触媒担持部材15は、上述のように、金属基体16を覆うように金属酸化膜17を備え、この金属酸化膜17に触媒Cを担持したものである。

金属基体16としては、例えば、陽極酸化により金属酸化膜17を形成できる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。また、金属基体16として、ペーマイト処理により金属酸化膜17の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al等を使用することもできる。図示例では、金属基体16は断面円形の連続したワイヤー形状であるが、断面形状には特に制限はない。また、金属基体16の太さは、マイクロリアクター1の用途、流路8の太さ、長さ、流路8内での原料の流れ易さ等を考慮して適宜設定することができ、例えば、100～800 $\mu$ m程度の範囲内で設定することができる。

金属酸化膜17は、触媒Cを担持するために設けられたものであり、上述のような金属基体16の陽極酸化により形成されたもの、あるいは、ペーマイト処理により形成されたものであってよい。このような金属酸化膜17は、微細孔を有し、触媒Cの担持量が大きく、かつ、安定した触媒担持を可能とするものである。

金属基体16への陽極酸化による金属酸化膜17の形成は、金属基体16を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行う

ことができる。金属酸化膜17厚みは、例えば、10～100 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

また、ベーマイト処理による金属酸化膜17の形成は、例えば、アルミナゾルのようなベーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを金属基体16に塗布（あるいは、金属基体16を浸漬）し、その後、乾燥させ、ベーマイト被膜を金属基体16の表面に固定化させることにより行うことができる。このようなベーマイト処理により形成される金属酸化膜17は、酸化アルミニウム薄膜であり、厚みは、例えば、0.1～10 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

金属酸化膜17に担持される触媒Cは、マイクロリアクター1の用途に応じて適宜選択することができ、特に制限はない。

触媒担持部材15の形状は、図示例では、1本の蛇行した形状であるが、これに限定されるものではなく、例えば、触媒担持部材15を所定の長さの直線形状とし、図5に示されるように、蛇行する流路8（図示では、一方の基板6の微細溝部7のみを示す）の各直線部位に触媒担持部材15を配設してもよい。

基板4の面4bに形成された絶縁層10は、基板4が金属材料（導電性を有する材料）からなる場合、基板4と発熱体11との間に電氣的絶縁を確保するためのものである。このような絶縁層10は、基板4が陽極酸化可能な場合には、陽極酸化により形成した金属酸化物かなるものであってよく、また、例えば、ポリイミド、セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）等の電気絶縁性材料により形成されたものであってもよい。このような絶縁層10の厚みは、使用する材料の特性等を考慮して適宜設定することができ、例えば、0.1～2 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。尚、絶縁層10は接合体2と発熱体11との間に少なくとも存在すればよく、接合体2の他の面にも形成されてもよく、さらに、接合体2の周面全域に形成されてもよい。また、基板4が電気絶縁性の材料からなる場合には、絶縁層10は設けられてなくてもよい。

マイクロリアクター1を構成する発熱体11は、流路8内での反応に必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr合金）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）等の電熱材料を使用することができる。この発熱体11は、例えば、幅10～200 $\mu$ m程度の細線を、微細溝部5が形成されている領域に相当する基板面4b（絶縁層10）上の領域全面に引き回したような形状とすることができる。

このような発熱体 11 には、通電用の電極 12、12 が形成されている。通電用の電極 12、12 は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag 等の導電材料を用いて形成することができる。

5 発熱体保護層 13 は、上記の電極 12、12 を露出させるための電極開口部 13a、13a を有し、発熱体 11 を覆うように配設されている。この発熱体保護層 13 は、例えば、感光性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層 13 の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができる。

10 上述のような本発明のマイクロリアクター 1 では、触媒担持部材 15 が流路 8 内に配設されており、基板 4、6 の微細溝部 5、7 の壁面（流路 8 の壁面）に触媒 C を直接担持したものである。触媒担持性を考慮することなく基板 4、6 を選定することができる。例えば、熱伝導率の高い金属基板を使用し、発熱体 11 からの熱を流路内に効率的に伝えて反応効率を向上させることができる。

#### （第 2 の実施形態）

15 図 6 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図 2 相当の縦断面図である。図 6 において、本発明のマイクロリアクター 21 は、一方の面 24a に微細溝部 25 が形成された基板 24 と、一方の面 26a に微細溝部 27 が形成された基板 26 とが、微細溝部 25 と微細溝部 27 が対向するように接合された接合体 22 を有している。この接合体 22 の内部には、対向する微細溝部 25、27 で構成された流路 28 が形成されており、この流路 28 の内部に触媒担持部材 35 が配設されている。また、上記の接合体 22 の 1  
20 つの端面には、流路 28 の両端開口が露出しており、それぞれ原料導入口（図示せず）と生成物回収口（図示せず）を構成している。また、基板 24 の表面 24b 上には、絶縁層 30 を介して発熱体 31 が設けられており、発熱体 31 には電極 32、32 が形成され、この電極 32、32 が露出するような電極開口部 33a、33a を有する発熱体保護層 33 が、発熱体 31 を覆うように設けられている。

25 このマイクロリアクター 21 では、流路 28 内に配設されている触媒担持部材 35 が、図 7 に示されるように、断面が波型の板状であり、この触媒担持部材 35 を配設するために、流路 28 の流れ方向に垂直な面の形状が方形となっている点で、上述のマイクロリアクター 1 と相違する。

触媒担持部材 35 の断面構造は、図 8 に示されるように、波型の金属基体 36 と、この

金属基体 36 を覆う金属酸化膜 37 を備え、この金属酸化膜 37 に触媒 C を担持したものである。触媒担持部材 35 を構成する金属基体 36、金属酸化膜 37 の材質と形成方法は、上述の実施形態の金属基体 16、金属酸化膜 17 と同様とすることができる。また、触媒担持部材 35 の幅 W、高さ H は、流路 28 の太さ、流路 28 内での原料の流れ易さ等を考慮して適宜設定することができる。

マイクロリアクター 21 を構成する触媒 C、絶縁層 30、発熱体 31、電極 32、32、発熱体保護層 33 は、それぞれマイクロリアクター 1 を構成する触媒 C、絶縁層 10、発熱体 11、電極 12、12、発熱体保護層 13 と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

10 上述のような本発明のマイクロリアクター 21 では、触媒担持部材 35 が流路 28 内に配設されており、基板 24、26 の微細溝部 25、27 の壁面（流路 28 の壁面）に触媒 C を直接担持したものではないので、触媒担持性を考慮することなく基板 24、26 を選定することができる。例えば、熱伝導率の高い金属基板を使用し、発熱体 31 からの熱を流路内に効率的に伝えて反応効率を向上させることができる。

15 （第 3 の実施形態）

図 9 は本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図であり、図 10 は図 9 に示されるマイクロリアクターの B-B 線における拡大縦断面図である。図 9 および図 10 において、本発明のマイクロリアクター 41 は、一方の面 44a に微細溝部 45 が形成された基板 44 と、一方の面 46a に微細溝部 47 が形成された基板 46 とが、微細溝部 45 と微細溝部 47 が対向するように接合された接合体 42 を有している。この接合体 42 の内部には、対向する微細溝部 45、47 で構成された流路 48 が形成されており、この流路 48 の内部に触媒担持部材 55 が配設されている。また、上記の接合体 42 の 1 つの端面には、流路 48 の両端開口が露出しており、それぞれ原料導入口 48a と生成物回収口 48b を構成している。

25 微細溝部 45、47 は、上述のマイクロリアクター 1 を構成する基板 4、6 に設けられた微細溝部 5、7 と同様に、各基板に蛇行する形状で形成されている（図 3 参照）。

触媒担持部材 55 は、上記の微細溝部 45、47 の蛇行形状に対応して蛇行した 1 本の部材であり、その断面構造は、図 11 に示されるように、電熱体 56 を覆うように金属膜 57 と金属酸化膜 58 を備え、最外層である金属酸化膜 58 に触媒 C を担持したものであ

る。そして、この触媒担持部材 55 に内蔵された電熱体 56 は、触媒担持部材 55 の両端部近傍において、基板 44 に穿設された貫通孔 44c、44c 内に設けられた配線 51、51 を介して、電極 52、52 に接続されている。

5 微細溝部 45、47 を有する基板 44、46 は、基板 44 が貫通孔 44c、44c を有する点を除いて、上述のマイクロリアクター 1 を構成する基板 4、6 と同様のものとすることができる。

また、マイクロリアクター 41 を構成する触媒担持部材 55 は電熱体を内蔵するものであり、上述のように、電熱体 56 を覆うように金属膜 57 と金属酸化膜 58 を備え、最外層である金属酸化膜 58 に触媒 C を担持したものである。

10 電熱体 56 としては、ニクロム (Ni-Cr 合金)、W (タングステン)、Mo (モリブデン) 等の電熱材料を使用することができる。図示例では、電熱体 56 は断面円形の連続したワイヤー形状であるが、断面形状には特に制限はない。この電熱体 56 の太さは、マイクロリアクター 41 の用途、流路 48 の太さ、長さ、流路 48 内での原料の流れ易さ、電熱材料等を考慮して適宜設定することができ、例えば、100~800  $\mu\text{m}$  程度の範囲  
15 内で設定することができる。

金属膜 57 としては、例えば、陽極酸化により金属酸化膜 58 を形成できる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることができる。また、金属膜 57 として、ベー  
20 マイト処理により金属酸化膜 58 の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al 等を使用することもできる。

金属酸化膜 58 は、触媒 C を担持するために設けられたものであり、上述のような金属膜 57 の陽極酸化により形成されたもの、あるいは、ベーマイト処理により形成されたものであってよい。このような金属酸化膜 58 は、微細孔を有し、触媒 C の担持量が大きく、かつ、安定した触媒担持を可能とするものである。

25 金属膜 57 の陽極酸化による金属酸化膜 58 の形成は、電熱体 56 を被覆した状態の金属膜 57 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜 58 厚みは、例えば、10~100  $\mu\text{m}$  程度の範囲で設定することができる。

また、ベーマイト処理による金属酸化膜 58 の形成は、例えば、アルミナゾルのような

ベーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを金属膜57に塗布（あるいは、電熱体56を被覆した状態の金属膜57を浸漬）し、その後、乾燥させ、ベーマイト被膜を金属膜57の表面に固定化させることにより行うことができる。このようなベーマイト処理により形成される金属酸化膜58は、  
5 酸化アルミニウム薄膜であり、厚みは、例えば、0.1～2  $\mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することができる。

金属酸化膜58に担持される触媒Cは、マイクロリアクター41の用途に応じて適宜選択することができ、特に制限はない。

触媒担持部材55の形状は、上述の触媒担持部材15と同様に、1本の蛇行した形状であるが、これに限定されるものではなく、例えば、図5に示されるような直線形状であってもよい。但し、図5に示されるように、直線形状の触媒担持部材55を流路48の直線部位に配設する場合、各触媒担持部材55毎に、発熱体56と接続するための1組の配線51、51と、この配線を可能とするための1組の貫通孔44c、44cを基板44に穿設する必要がある。尚、電極52、52は、正・負の1対の電極を配し、これに複数の配  
10 線51を介して複数の触媒担持部材55の発熱体56を接続してもよく、また、個々の触媒担持部材55の発熱体56毎に1対の電極を設けてもよい。

尚、電熱体を内蔵した触媒担持部材55としては、電熱体56を覆うように金属酸化膜58を備え、この金属酸化膜58に触媒Cを担持したものであってもよい。すなわち、金属膜57を介在させることなく、電熱体56に直接金属酸化膜58を形成したものである。  
20 この場合、電熱体56としては、上記の電熱体56と同様の材料を使用することができる。また、金属酸化膜58は、ベーマイト処理により形成されたものとすることができる。

上述のような本発明のマイクロリアクター41では、触媒担持部材55が流路48内に配設されており、基板44、46の微細溝部45、47の壁面（流路48の壁面）に触媒Cを直接担持したものではないので、触媒担持性を考慮することなく基板44、46を選  
25 定することができる。さらに、触媒担持部材55が電熱体56を内蔵しているので、触媒Cを瞬時に適温に加熱することができ、停止状態から始動したときの立ち上がり速度が速く、かつ、投入電力の利用効率の高いマイクロリアクターが可能となる。また、シリコンやセラミックス等の熱伝導率の低いセラミックス基板を使用して流路48内の熱の放出を防止して熱の利用効率を向上させることができる。

## (第4の実施形態)

図12は本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図であり、図13は図12に示されるマイクロリアクターのC-C線における拡大縦断面図である。図12および図13において、本発明のマイクロリアクター61は、一方の面64aに微細溝部65が形成された基板64と、微細溝部65を覆うように基板64の面64aに接合された基板(カバー部材)66とからなる接合体62を有している。この接合体62の内部には、微細溝部65と基板66とで構成された流路68が形成されており、この流路68の内部に触媒担持部材75が配設されている。また、基板(カバー部材)66には、原料導入口66aと生成物回収口66bが設けられており、これらは流路68の両端部に位置している。さらに、基板64の表面64b上には、絶縁層70を介して発熱体71が設けられており、発熱体71には電極72、72が形成され、この電極72、72が露出するような電極開口部73a、73aを有する発熱体保護層73が、発熱体71を覆うように設けられている。

マイクロリアクター61を構成する基板64が有する微細溝部65は、図3に示される微細溝部5と同様に、櫛状のリブの各先端部において180度折り返すように形成され、端部3aから端部3bまで蛇行しながら連続する形状である。但し、微細溝部65の両端部は、基板64の端面に露出しておらず、基板64の表面64a内に位置している。また、基板66の原料導入口66aが微細溝部65の一方の端部に位置し、生成物回収口66bが微細溝部65の他方の端部に位置するように構成されている。

マイクロリアクター61を構成する基板64は、上述の基板4、基板24と同様とすることができる。また、基板66はカバー部材としての機能をなすものであり、材質は基板64と同等のものであってもよく、また、異なるものであってもよい。

マイクロリアクター61を構成する触媒担持部材75は、上述の触媒担持部材15、35と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。また、触媒担持部材75は、上述の触媒担持部材55のように、電熱体を内蔵するものであってもよく、この場合、発熱体71はなくてもよく、上述のマイクロリアクター41のように、触媒担持部材に内蔵された発熱体を、接合体に設けられた電極に接続する必要がある。

また、マイクロリアクター61を構成する触媒C、絶縁層70、発熱体71、電極72、72、発熱体保護層73は、それぞれマイクロリアクター1を構成する触媒C、絶縁層1

0、発熱体 11、電極 12、12、発熱体保護層 13と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

尚、上述のマイクロリアクターの各実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、原料導入口と生成物回収口の位置は、微細溝部の形状（流路の形状）を変えることにより任意の位置にすることができる。

[マイクロリアクターの製造方法]

（第 1 の実施形態）

図 14A～図 14C および図 15A～図 15C は本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図 14A～図 14C、図 15A～図 15C では、上述のマイクロリアクター 1 を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、基板 4 の一方の面 4a に微細溝部 5 を形成し、基板 6 の一方の面 6a に微細溝部 7 を形成する（図 14A）。この微細溝部 5、7 は、基板 4、6 の面 4a、6a に所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウェットエッチングにより櫛状のリブ 4A、4B、リブ 6A、6B を残すように基板 4、6 をエッチングして形成することができる。また、ルータ加工やプレス加工、サンドブラスト法等を用いて微細溝部 5、7 を形成することも可能である。

基板 4、6 は、形成される微細溝部 5 と微細溝部 7 のパターン形状（例では、蛇行形状）が、基板 4、6 の接合面（4a、6a）に対して対称関係にある 1 組の基板をなす。使用する基板 4、6 は、触媒担持性を考慮することなく、金属、シリコン、セラミックス等から適宜選定することができる。

また、上記の溝部形成工程とは独立して、触媒担持工程において、微細溝部 5、7 に対応した蛇行形状の触媒担持部材 15 を作製する。すなわち、金属基材 16 を被覆するように金属酸化膜 17 を形成し（図 14B）、この金属酸化膜 17 に触媒 C を担持させて触媒担持部材 15 を作製する（図 14C）。

金属基体 16 は、例えば、陽極酸化により金属酸化膜 17 を形成できる金属、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等とすることができる。また、金属基体 16 を、ベーマイト処理により金属酸化膜 17 の形成が可能な Cu、ステンレス、Fe、Al 等としてもよい。



金属基体 16 への陽極酸化による金属酸化膜 17 の形成は、金属基体 16 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。また、ベーマイト処理による金属酸化膜 17 の形成は、例えば、アルミナゾルのようなベーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを金属基体 16 に塗布（あるいは、金属基体 16 を浸漬）し、その後、乾燥させ、ベーマイト被膜を金属基体 16 の表面に固定化させることにより行うことができる。

金属酸化膜 17 への触媒 C の担持は、例えば、金属酸化膜 17 で被覆された金属基体 16 を触媒前駆体溶液に浸漬したり、触媒前駆体溶液を塗布して、適量を金属酸化膜 17 に付着させ、その後、触媒前駆体溶液を乾燥することにより行うことができる。

尚、触媒担持部材 15 を、微細溝部 5、7 に対応した蛇行形状に加工するのは、金属基体 16 に金属酸化膜 17 を形成する前の状態から、触媒 C の担持後まで、いずれであってもよい。

この触媒担持工程では、上述のように、金属基体 16 上に均一な金属酸化膜 17 を形成することができ、また、金属酸化膜 17 上に触媒前駆体溶液を均一に付着させることができるので、所望の担持量で触媒を均一に担持させることができる。

次に、接合工程において、1組の基板 4、6 を、微細溝部 5 と微細溝部 7 とが対向するように、かつ、微細溝部 5 と微細溝部 7 との間に触媒担持部材 15 を配設して、面 4 a、6 a で接合し接合体 2 を形成する（図 15 A）。上記のように、微細溝部 5 と微細溝部 7 は、基板 4、6 の接合面（4 a、6 a）に対して対称関係にあるパターン形状であるため、基板 4、6 の接合により、微細溝部 5 と微細溝部 7 が完全に対向して流路 8 が形成される。この基板 4、6 の接合は、例えば、拡散接合、ろう付け、レーザー溶接、抵抗溶接、陽極接合（基板 4、6 がシリコンの場合）等により行うことができる。

次に、接合体 2 の一方の面（基板 4 の表面 4 b）に絶縁層 10 を形成し、この絶縁層 10 上に発熱体 11 を設け、さらに、通電用の電極 12、12 を形成する（図 15 B）。

絶縁層 10 は、基板 4 が陽極酸化により金属酸化物を形成できる場合には、陽極酸化により形成することができる。この場合、接合体 2 を外部電極の陽極に接続し、接合体 2 の所望の面を陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより金属酸化物（絶縁層 10）を形成することができる。また、絶縁層 10 は、ポリイミド、セラミック（ $Al_2$

O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>)等の電気絶縁性材料により形成してもよい。

発熱体11は、カーボンペースト、ニクロム(Ni-Cr合金)、W、Mo等の材質を使用して形成することができる。発熱体11の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法、配線パターンを有するメタルマスクを介して真空成膜法により絶縁膜上にパターンニングする方法等を挙げることができる。

また、通電用の電極12、12は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

次いで、電極12、12が露出するように発熱体保護層13を発熱体11上に形成する(図15C)。これにより、本発明のマイクロリアクター1が得られる。発熱体保護層13は、ポリイミド、セラミック(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>)等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部13a、13aを有するパターンで形成することができる。

尚、上述の本実施形態により、図5に示される直線形状の触媒担持部材15を備えたマイクロリアクター1の製造も可能である。

また、基板6の代わりに、微細溝部が形成されていない基板66とを使用することにより、上記と同様の工程により、上述のマイクロリアクター61を製造することができる。但し、微細溝部65が形成された基板64は、微細溝部65の両端部が基板64の端面に露出しておらず、基板64の表面64a内に位置しているものとし、また、基板66は、原料導入口66aと生成物回収口66bが設けられたものとする。

#### (第2の実施形態)

図16A～図16Dおよび図17A～図17Bは本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図16A～図16D、図17A～図17Bでは、上述のマイクロリアクター41を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、基板44の一方の面44aに微細溝部45を形成し、基板46の一方の面46aに微細溝部47を形成する。さらに、微

細溝部 4 5 の所定箇所に 2 個の貫通孔 4 4 c, 4 4 c を穿設する (図 1 6 A)。基板 4 4, 4 6 への微細溝部 4 5, 4 7 の形成は、上述の実施形態における基板 4, 6 への微細溝部 5, 7 の形成と同様に行なうことができる。また、貫通孔 4 4 c, 4 4 c の穿設は、  
5 と同時に形成し、両面エッチングすることにより形成することができる。また、ドリル加工により貫通孔 4 4 c, 4 4 c を形成してもよい。

上記の溝部形成工程とは独立して、触媒担持工程において、微細溝部 4 5, 4 7 に対応した蛇行形状の触媒担持部材 5 5 を作製する。すなわち、電熱体 5 6 を被覆するように金属膜 5 7 を形成し (図 1 6 B)、この金属膜 5 7 を被覆するように金属酸化膜 5 8 を形成し  
10 (図 1 6 C)、その後、この金属酸化膜 5 8 に触媒 C を担持させて触媒担持部材 5 5 を作製する (図 1 6 D)。

電熱体 5 6 は、ニクロム (Ni-Cr 合金)、W (タングステン)、Mo (モリブデン) 等の電熱材料を使用することができ、図示例では、電熱体 5 6 は断面円形の連続したワイヤー形状である。

15 金属膜 5 7 は、無電解めっき、ホットディップ、クラッド被覆等の方法により、電熱体 5 6 を被覆するように形成することができる。この金属膜 5 7 の材質は、上述の金属基体 1 6 と同様のものを使用することができる。また、金属膜 5 7 の厚みは、金属酸化膜 5 8 を形成した状態での厚みが、電熱体 5 6 による通電発熱に支障を来さない厚みであればよく、例えば、1 ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲となるように設定することが好ましい。

20 金属膜 5 7 を被覆する金属酸化膜 5 8 の形成は、金属膜 5 8 の陽極酸化による方法、あるいは、ベーマイト処理による方法により行なうことができ、形成方法は上述の実施形態と同様とすることができる。

また、金属酸化膜 5 8 への触媒 C の担持も、上述の実施形態と同様に行うことができる。

尚、上述のように、触媒担持部材 5 5 が、電熱体 5 6 と、これを覆う金属酸化膜 5 8 と、  
25 この金属酸化膜 5 8 に担持された触媒 C からなる場合、電熱体 5 6 上への金属酸化膜 5 8 の形成は、上述のベーマイト処理による方法で行なうことができる。

この触媒担持工程では、上述のように、金属基体 1 6 上に均一な金属酸化膜 1 7 を形成することができ、また、金属酸化膜 1 7 上に触媒前駆体溶液を均一に付着させることができるので、所望の担持量で触媒を均一に担持させることができる。

尚、触媒担持部材 55 に内蔵される電熱体 56 は、後工程において、電極 52 と接続する必要があり、所定箇所の金属酸化膜 58、金属膜 57 を除去して電熱体 56 を露出させる。金属酸化膜 58、金属膜 57 の除去は、例えば、研磨による除去、水酸化ナトリウム水溶液等の薬液による溶解除去等により行なうことができる。あるいは、上記の陽極酸化により金属酸化膜 58 を形成する工程にて、電極 52 と接続するための部位（金属酸化膜 58 を形成したくない部位）にレジストを設け、金属膜 57 の露出部分にのみ金属酸化膜 58 を形成（部分陽極酸化）してもよい。また、触媒担持部材 55 を、微細溝部 45、47 に対応した蛇行形状に加工するのは、電熱体 56 に金属膜 57 を形成する前の状態から、触媒 C の担持後まで、いずれであってもよい。

- 10 次に、接合工程において、基板 44 の微細溝部 45 に触媒担持部材 55 を配設し、基板 44 に穿設された貫通孔 44c、44c 内に配設された配線 51、51 を介して、触媒担持部材 55 に内蔵される電熱体 56 と電極 52、52 を接続する（図 17A）。貫通孔 44c、44c 内への配線 51、51 の形成は、めっきによる充填、導電ペースト印刷による充填等により行なうことができる。配線 51、51 の材質は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag 等の導電材料を用いることができる。また、通電用の電極 52、52 は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag 等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の配線 51、51 と一体で形成することができる。

- 20 次いで、基板 44、46 を、微細溝部 45 と微細溝部 47 とが対向するように面 44a、46a で接合して接合体 42 を形成する（図 17B）。これにより、本発明のマイクロリアクター 41 が得られる。上記のように、微細溝部 45 と微細溝部 47 は、基板 44、46 の接合面（44a、46a）に対して対称関係にあるパターン形状であるため、基板 44、46 の接合により、微細溝部 45 と微細溝部 47 が完全に対向して流路 48 が形成される。そして、この流路 48 内には、触媒担持部材 55 が配設されたものとなる。基板 44、46 の接合は、上述の実施形態と同様にして行うことができる。

- 25 尚、上述の本実施形態により、図 5 に示される直線形状の触媒担持部材 15 を備えたマイクロリアクター 1 の製造も可能である。

また、基板 46 の代わりに、微細溝部が形成されていない基板 66 とを使用することにより、上記と同様の工程により、上述のマイクロリアクター 61 を製造することができる。但し、微細溝部 65 が形成された基板 64 は、微細溝部 65 の両端部が基板 64 の端面に

露出しておらず、基板64の表面64a内に位置しているものとし、また、基板66は、原料導入口66aと生成物回収口66bが設けられたものとする。

(第3の実施形態)

図18A～図18Cは本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図18A～図18Cでは、図5に示される直線形状の触媒担持部材15を備えたマイクロリアクター1を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、基板84の一方の面84aに微細溝部85を所定方向(矢印a方向)に平行に複数形成し、また、基板86の一方の面86aに微細溝部87を所定方向(矢印a方向)に平行に複数形成する(図18A)。基板84、86への微細溝部85、87の形成は、上述の実施形態における基板4、6への微細溝部5、7の形成と同様に行なうことができ、形成される微細溝部85と微細溝部87のパターン形状(例では、直線形状)、および形成個数は、基板84、86の接合面(84a、86a)に対して対称関係にある。

また、上記の溝部形成工程とは独立して、触媒担持工程において、直線形状の触媒担持部材95を作製する。この触媒担持部材95の作製は、上述の触媒担持部材15の作製と同様に行なうことができる。この触媒担持部材95の長さは、微細溝部85、87の長さ、後述する終端部材の折り返し用の流路形状等を考慮して適宜設定することができる。

次に、第1の接合工程において、1組の基板84、86を、微細溝部85と微細溝部87とが対向するように、かつ、微細溝部85と微細溝部87との間に触媒担持部材95を配設して、面84a、86aで接合し接合体82を形成する(図18B)。この基板84、86の接合により、微細溝部85と微細溝部87が完全に対向して複数(図示では6本)の流路88が形成され、接合体82の両端部82a、82bには、各流路88の開口部が露出した状態となる。

次いで、第2の接合工程において、折り返し用の流路を備えた終端部材83A、83Bを、流路88の開口部が露出している接合体82の両端部82a、82bに接合する(図18C)。終端部材83Aは、原料導入口と生成物回収口となるための流路88a、88bと、2個の折り返しのU字型の流路88cが形成されたものであり、また、終端部材83Bは、3個の折り返しのU字型の流路88cが形成されたものである。この第2の接合に

より、流路88は、流路88aから流路88bへ蛇行して連続した1つの流路となる。そして、この蛇行した流路88の6箇所の直線部位に、それぞれ直線形状の触媒担持部材95が配設されたものとなる。

その後、図15Aから図15Cと同様の工程により、絶縁層10、発熱体11、通電用の電極12、12、発熱体保護層13を形成して、図5に示される形態のマイクロリアクター1が得られる。

この実施形態によるマイクロリアクターの製造方法においても、電熱体を内蔵した触媒担持部材を備えるマイクロリアクターを製造することが可能であることは、勿論である。すなわち、図16A～図16D、図17A～図17Bに示される触媒担持部材55の作製方法と、導通用の貫通孔44c、44cの穿設、電極と電熱体との接続を、本実施形態に取り入れることにより、蛇行した流路48の6箇所の直線部位に、それぞれ直線形状の触媒担持部材55が配設された形態のマイクロリアクター41を製造することができる。

尚、基板86の代わりに、微細溝部が形成されていない基板とを使用することにより、上記と同様の工程により、上述のマイクロリアクター61を製造することができる。但し、終端部材83Aは、原料導入口と生成物回収口となるための流路88a、88bの代わりに、原料導入口66aと生成物回収口66bに相当する流路が設けられたものとする。

上述のような本発明の製造方法では、基板の微細溝部に直接触媒Cを担持することなく、基板への微細溝部の形成とは別に、触媒担持部材が作製されるので、触媒担持量のバラツキが抑制され、均一な触媒担持が可能である。また、触媒担持と微細溝部の形成が独立しているため、触媒Cの汚染や失活、基板の清浄性低下が防止され、基板の接合の信頼性も高いものとなる。

尚、上述のマイクロリアクター製造方法の実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

#### 25 [実施例1]

##### (溝部形成工程)

基板として厚み1000 $\mu$ mのAl基板(25mm×25mm)を準備し、このAl基板の両面に感光性レジスト材料(東京応化工業(株)製OFPR)をディップ法により塗布(膜厚7 $\mu$ m(乾燥時))した。次に、Al基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜

上に、幅 $1500\mu\text{m}$ のストライプ状の遮光部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で左右から交互に突出（突出長 $20\text{mm}$ ）した形状のフォトマスクを配した。

上記と同様のA1基板を準備し、同様に感光性レジスト材料を塗布し、A1基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、フォトマスクを配した。このフォトマスクは、A1基板面に対して、上記のフォトマスクと面対称となるものとした。

次いで、上記の1組の金属基板について、それぞれフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、各A1基板の一方の面には、幅 $500\mu\text{m}$ のストライプ状の開口部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でA1基板をエッチング（3分間）した。

（エッチング条件）

- ・温度 :  $20^{\circ}\text{C}$
- ・エッチング液（HCl）濃度 :  $200\text{g/L}$

（ $35\%\text{HCl}$ を純水中に $200\text{g}$ 溶解して $1\text{L}$ とする）

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、1組のA1基板は、その一方の面に、幅 $1000\mu\text{m}$ 、深さ $650\mu\text{m}$ 、長さ $20\text{mm}$ のストライプ形状の微細溝が $2000\mu\text{m}$ のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状（図3に示されるような $180$ 度折り返しながら蛇行して連続する形状）の微細溝部（流路長約 $220\text{mm}$ ）が形成された。この微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

（触媒担持工程）

金属基体として、直径 $400\mu\text{m}$ のアルミニウム線を準備し、このアルミニウム線を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液（ $4\%\text{シュウ酸溶液}$ ）に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、表面に酸化アルミニウム薄膜を形成した。この酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約 $30\mu\text{m}$ であった。

（陽極酸化の条件）

- ・浴温 : 25℃
- ・電圧 : 25V (DC)

次いで、酸化アルミニウム薄膜を形成したアルミニウム線を、下記組成の触媒前駆体溶液内に浸漬（2時間）し、引き上げ、350℃、6時間の乾燥処理を施して、酸化アルミニウム薄膜に触媒（Cu/ZnO）を担持させた。その後、上記のAl板に形成した微細溝部の蛇行形状に対応する形状に曲げ加工を施して、全長200mmの触媒担持部材とした。

（触媒前駆体溶液の組成）

- ・ Cu ... 0.5モル/L
- 10      ・ Zn ... 0.5モル/L

（接合工程）

次いで、上記の1組のAl基板を、互いの微細溝部が対向し、かつ、微細溝部内に上記の触媒担持部材を載置して、下記の条件でろう付けにより接合して接合体を作製した。この接合では、1組のAl基板の微細溝部どうしが完全に対向するように位置合わせをした。

15      これにより、接合体の一端面に原料導入口と生成物回収口とが存在する流路が接合体内に形成され、この流路内に触媒担持部材が配設された。

（ろう付け接合条件）

- ・ ろう材料 : AA4004（古河スカイ（株）製）
- ・ 雰囲気 : 真空中
- 20      ・ ろう付け温度 : 600℃
- ・ 接合時間 : 3分間

次いで、一方のAl基板上に絶縁層用塗布液（東レ（株）製 フォトニース）をスピンコート法により塗布し、乾燥して絶縁層（厚み5μm）を形成した。

次に、上記の絶縁層上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、

25      200℃で硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅100μmの細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する領域（20mm×20mm）全面を覆うようにAl基板上に線間隔100μmで引き回したような形状とした。

（発熱体用ペーストの組成）

- ・ カーボン粉末 ... 20重量部



・微粉末シリカ	...	25重量部
・キシレンフェノール樹脂	...	36重量部
・ブチルカルビトール	...	19重量部

また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ

5 所に電極（0.5mm×0.5mm）を形成した。

（電極用ペーストの組成）

・銀めっき銅粉末	...	90重量部
・フェノール樹脂	...	6.5重量部
・ブチルカルビトール	...	3.5重量部

10 次に、発熱体上に形成された2個の電極を露出するように、下記組成の保護層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層（厚み20μm）を発熱体上に形成した。

（保護層用ペーストの組成）

・樹脂分濃度	...	30重量部
・シリカフィラー	...	10重量部
15 ・ラクトン系溶剤（ペンタ1-4-ラクトン）	...	60重量部

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

## [実施例2]

（溝部形成工程）

20 基板として厚み1000μmのAl基板（25mm×25mm）を準備し、このAl基板の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製OFPR）をディップ法により塗布（膜厚7μm（乾燥時））した。次に、Al基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅1500μmのストライプ状の遮光部がピッチ2000μmで左右から交互に突出（突出長20mm）した形状のフォトマスクを配した。

25 次いで、このフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、Al基板の一方の面には、幅500μmのストライプ状の開口部がピッチ2000μmで配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でAl基板をエッチング（3分間）した。

(エッチング条件)

・ 温度 : 20°C

・ エッチング液 (HCl) 濃度 : 200 g/L

(35% HCl を純水中に200 g溶解して1 Lとする)

5 上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、Al基板の一方の面に、幅1000  $\mu$ m、深さ650  $\mu$ m、長さ20mmのストライプ形状の微細溝が2000  $\mu$ mのピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状 (図3に示されるような180度折り返しながら蛇行して連続する形状) の微細溝部 (流路長約220mm) が形成された。

10 但し、この微細溝部の両端部はAl基板の表面内に存在する点で、図3に示される微細溝部形状とは異なる。また、微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

(触媒担持工程)

15 金属基体として、直径400  $\mu$ mのアルミニウム線を準備し、このアルミニウム線を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液 (4%シュウ酸溶液) に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、表面に酸化アルミニウム薄膜を形成とした。この酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約30  $\mu$ mであった。

(陽極酸化の条件)

・ 浴温 : 25°C

20 ・ 電圧 : 25 V (DC)

次いで、酸化アルミニウム薄膜を形成したアルミニウム線を、下記組成の触媒前駆体溶液内に浸漬 (2時間) し、引き上げ、350°C、6時間の乾燥処理を施して、酸化アルミニウム薄膜に触媒 (Cu/ZnO) を担持させた。その後、上記のAl板に形成した微細溝部の蛇行形状に対応する形状に曲げ加工を施して、全長200mmの触媒担持部材とした。

(触媒前駆体溶液の組成)

・ Cu ... 0.5モル/L

・ Zn ... 0.5モル/L

(接合工程)

上記のように微細溝部を形成したA I 基板の微細溝部に、上記の触媒担持部材を配設した。また、基板（カバー部材）として厚み100 $\mu$ mのA I 板を準備し、このA I 板（カバー部材）を、触媒担持部材が配設されたA I 基板に、微細溝部を覆うように下記の条件でろう付けにより接合して接合体を作製した。このA I 板（カバー部材）には、2ヶ所の開口部（原料導入口と生成物回収口、各開口部の寸法は0.6mm $\times$ 0.6mm）が設けられており、各開口部がA I 基板に形成された微細溝部の流路の両端部に一致するように位置合わせをした。これにより、原料導入口と生成物回収口とを結ぶ流路が接合体内に形成された。

（ろう付け接合条件）

- 10      ・ ろう材料            : AA4004（古河スカイ（株）製）
- ・ 雰囲気            : 真空中
- ・ ろう付け温度    : 600 $^{\circ}$ C
- ・ 接合時間           : 3分間

次いで、微細溝部が形成されたA I 基板上に、実施例1と同様にして、絶縁層、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

### [実施例3]

（溝部形成工程）

実施例1と同様にして、微細溝部を備えた1組のA I 基板を作製した。

20      （触媒担持工程）

金属基体として、直径400 $\mu$ mのSUS304線を準備した。次に、アルミナゾル520（日産化学（株）製）を使用して、粘度が15~20mPa $\cdot$ sであるアルミナゾル懸濁液を調製し、このアルミナゾル懸濁液に、上記のSUS304線を浸漬（5分間）し、引き上げた後、45 $^{\circ}$ C、30分間の乾燥を行って、ベーマイト処理を施した。これにより、SUS304線を被覆する酸化アルミニウム薄膜を形成した。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約1 $\mu$ mであった。

次いで、SUS304線に形成した酸化アルミニウム薄膜に、実施例1と同様にして触媒を担持させた。その後、A I 板に形成した微細溝部の蛇行形状に対応する形状に曲げ加工を施して、全長200mmの触媒担持部材とした。

## (接合工程)

次いで、実施例 1 と同様にして、ロウ付けにより接合して接合体を作製した。これにより、一端面に原料導入口と生成物回収口とが存在する流路が接合体内に形成され、この流路内には触媒担持部材が配設された接合体を得た。

- 5      次いで、微細溝部が形成された A I 基板上に、実施例 1 と同様にして、絶縁層、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

## [実施例 4]

## (溝部形成工程)

- 10      まず、実施例 1 と同様にして、微細溝部を備えた 1 組の A I 基板を作製した。

次いで、一方の A I 基板の微細溝部の両端部近傍に、リーマーを用いて、反対面に貫通する貫通孔（開口径約  $500\mu\text{m}$ ）を形成した。

## (触媒担持工程)

- 15      金属基体として、直径  $400\mu\text{m}$  のニクロム（Ni-Cr 合金）線を準備した。次に、このニクロム線を溶融アルミニウム中に浸漬し引き上げることににより、ニクロム線を被覆するようにアルミニウム膜（厚み  $100\mu\text{m}$ ）を形成した。このようにニクロム線に形成したアルミニウム膜を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液（4% シュウ酸溶液）に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、表面に酸化アルミニウム薄膜を形成した。この酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約 30  $\mu\text{m}$  であった。

## (陽極酸化の条件)

- ・ 浴温           :   25°C
- ・ 電圧           :   25V (DC)

- 25      次いで、酸化アルミニウム薄膜に、実施例 1 と同様にして触媒を担持させた。その後、A I 板に形成した微細溝部の蛇行形状に対応する形状に曲げ加工を施して、全長 200mm の触媒担持部材とした。さらに、この触媒担持部材の両端部近傍において、5% 水酸化ナトリウム水溶液により酸化アルミニウム薄膜、アルミニウム膜を除去して、ニクロム線を露出させた。

## (接合工程)

次いで、貫通孔を形成したA I 基板の微細溝部に上記の触媒担持部材を載置した。この際、貫通孔と、触媒担持部材のニクロム線が露出している箇所とを位置合わせした。次に、貫通孔にA g ペーストを充填して、触媒担持部材のニクロム線露出箇所に接続し、かつ、A I 基板の反対面に電極を形成した。

- 5      その後、上記の1組のA I 基板を、互いの微細溝部が対向するようにして、実施例1と同条件でロウ付けにより接合して接合体を作製した。この接合により、一端面に原料導入口と生成物回収口とが存在する流路が接合体内に形成され、この流路内に、ニクロム線を内蔵した触媒担持部材が配設された接合体を得た。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

10

#### 産業上の利用可能性

本発明は、担持した触媒により所望の反応を得るための用途、例えば、炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素を製造する用途等に利用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 原料を改質して水素を製造するためのマイクロリアクターにおいて、  
1組の基板が接合された接合体と、前記基板の少なくとも一方の基板の接合面に形成された微細溝部で構成された流路と、該流路内に配設された触媒担持部材と、を備えることを特徴とする。
2. 請求項1に記載のマイクロリアクターにおいて、前記触媒担持部材は、金属基体と、該金属基体を被覆する金属酸化膜と、該金属酸化膜に担持された触媒とを備える。
3. 請求項2に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜は、前記金属基体の陽極酸化により形成されたものである。
4. 請求項2に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜は、ベーマイト処理により形成されたものである。
5. 請求項1に記載のマイクロリアクターにおいて、前記接合体は、少なくとも一方の基板に発熱体を備える。
6. 請求項5に記載のマイクロリアクターにおいて、前記発熱体は、絶縁層を介して前記基板に設けられている。
7. 請求項1に記載のマイクロリアクターにおいて、前記触媒担持部材は、電熱体と、該電熱体を被覆する金属酸化膜と、該金属酸化膜に担持された触媒とを備える。
8. 請求項7に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜は、ベーマイト処理により形成されたものである。
9. 請求項1に記載のマイクロリアクターにおいて、前記触媒担持部材は、電熱体と、

該電熱体を被覆する金属膜と、該金属膜を被覆する金属酸化膜と、該金属酸化膜に担持された触媒とを備える。

10. 請求項9に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜は、前記金属膜の陽極酸化により形成されたものである。

11. 請求項9に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜は、ベーマイト処理により形成されたものである。

12. 原料を改質して水素を製造するためのマイクロリアクターの製造方法において、接合体を構成するための1組の基板の少なくとも一方の基板の片面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、

表面に触媒を担持した触媒担持部材を形成する触媒担持工程と、

前記微細溝部内に前記触媒担持部材を配設して前記1組の基板を対向させ接合することにより、前記微細溝部で構成された流路を有し、該流路内に前記触媒担持部材を備えた接合体を形成する接合工程と、を有することを特徴とする。

13. 請求項12に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、金属基体の表面に金属酸化膜を形成し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を形成する。

14. 請求項13に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記金属基体の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成する。

15. 請求項13に記載のマイクロリアクターの製造方法において、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

16. 請求項12に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、電熱体を金属酸化膜で被覆し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を

形成する。

１７． 請求項１６に記載のマイクロリアクターの製造方法において、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

１８． 請求項１２に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、電熱体を金属膜で被覆し、さらに該金属膜を金属酸化膜で被覆し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を形成する。

１９． 請求項１８に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記金属膜の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成する。

２０． 請求項１８に記載のマイクロリアクターの製造方法において、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

２１． 原料を改質して水素を製造するためのマイクロリアクターの製造方法において、接合体を構成するための１組の基板の少なくとも一方の基板の片面に複数の微細溝部を形成する溝部形成工程と、

表面に触媒を担持した触媒担持部材を形成する触媒担持工程と、

前記微細溝部内に前記触媒担持部材を配設して前記１組の基板を対向させ接合することにより、複数の前記微細溝部で構成された複数の流路を有し、各流路内に前記触媒担持部材を備え、各流路の両端開口部が２つの端面にそれぞれ露出した接合体を形成する第１接合工程と、

前記接合体の流路の開口部が露出している２つの端面に、折り返し用の流路を備えた終端部材を接合することにより、１つの連続した流路を形成する第２接合工程と、を有することを特徴とする。

２２． 請求項２１に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、金属基体の表面に金属酸化膜を形成し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担



持部材を形成する。

23. 請求項22に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記金属基体の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成する。

24. 請求項22に記載のマイクロリアクターの製造方法において、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

25. 請求項21に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、電熱体を金属酸化膜で被覆し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を形成する。

26. 請求項25に記載のマイクロリアクターの製造方法において、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

27. 請求項21に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、電熱体を金属膜で被覆し、さらに該金属膜を金属酸化膜で被覆し、該金属酸化膜に触媒を担持させて触媒担持部材を形成する。

28. 請求項27に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記金属膜の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成する。

29. 請求項27に記載のマイクロリアクターの製造方法において、ベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

1/13

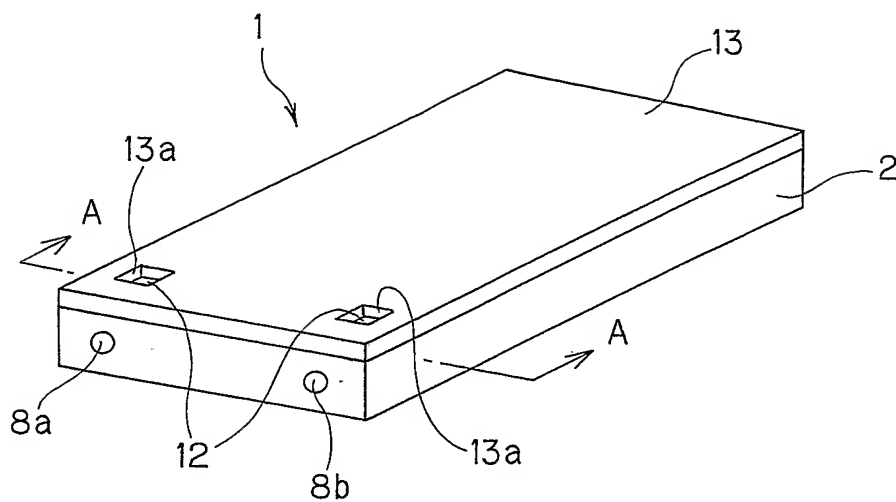


図 1

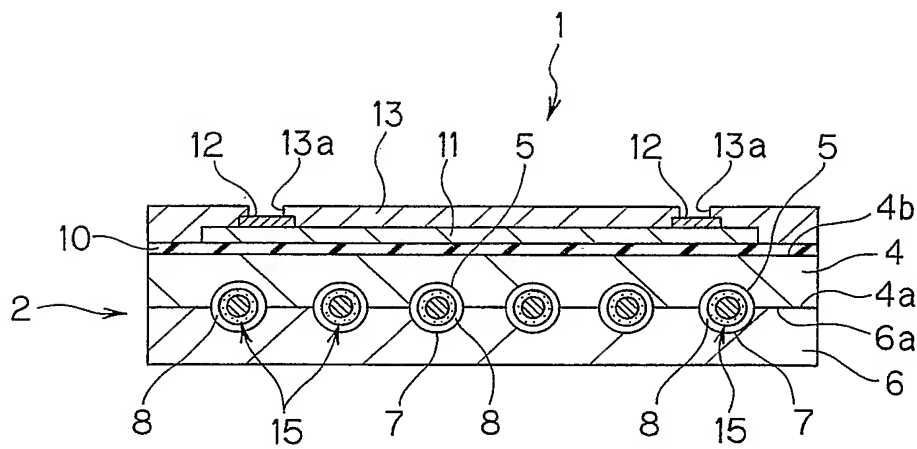


図 2

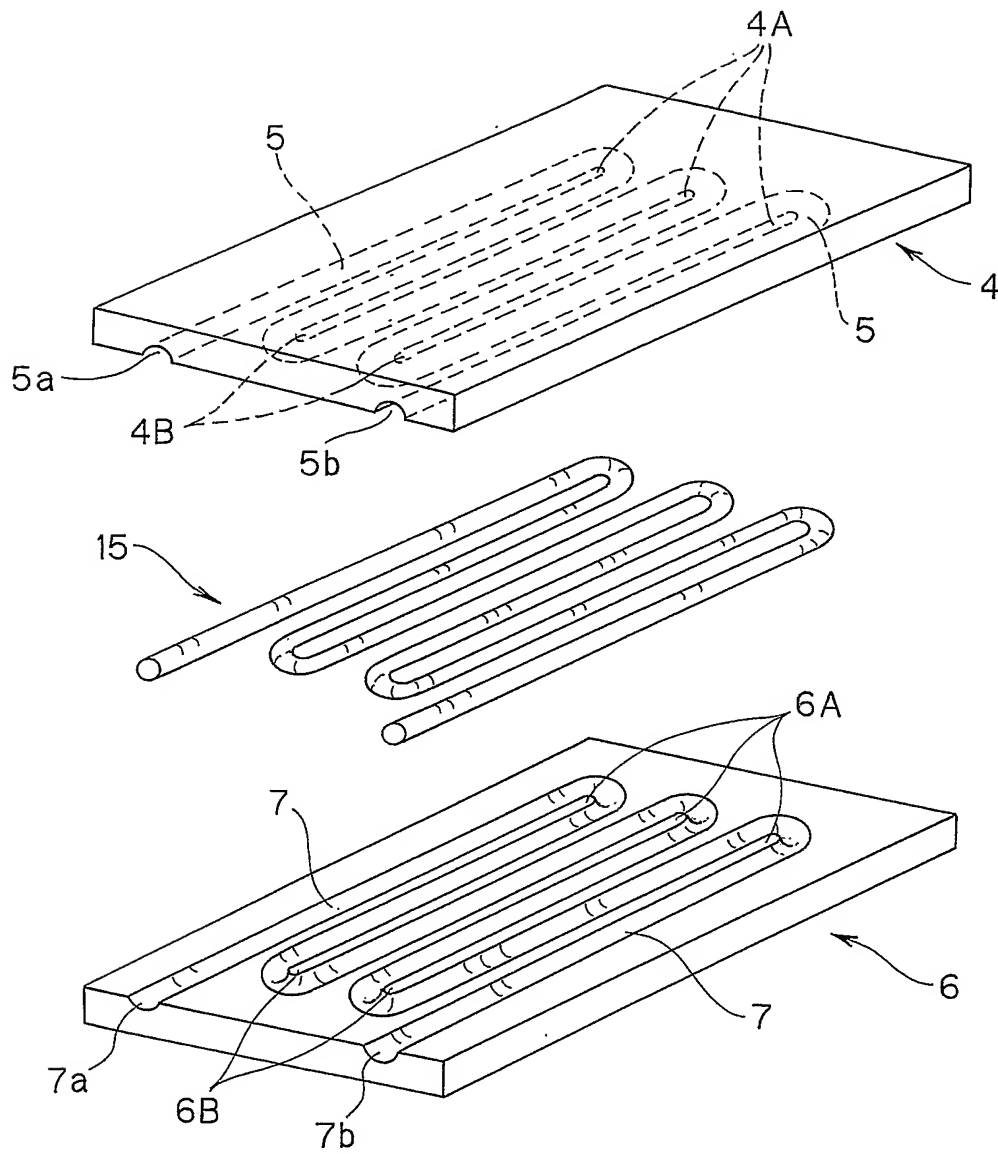


図 3

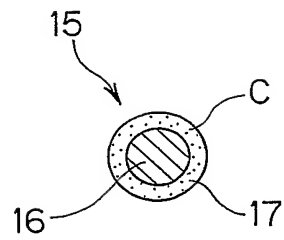


図 4

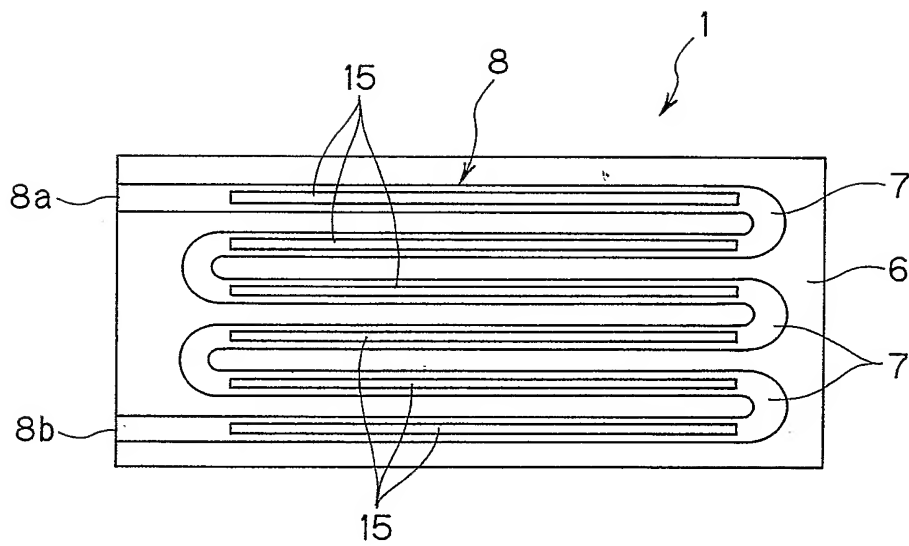


図 5

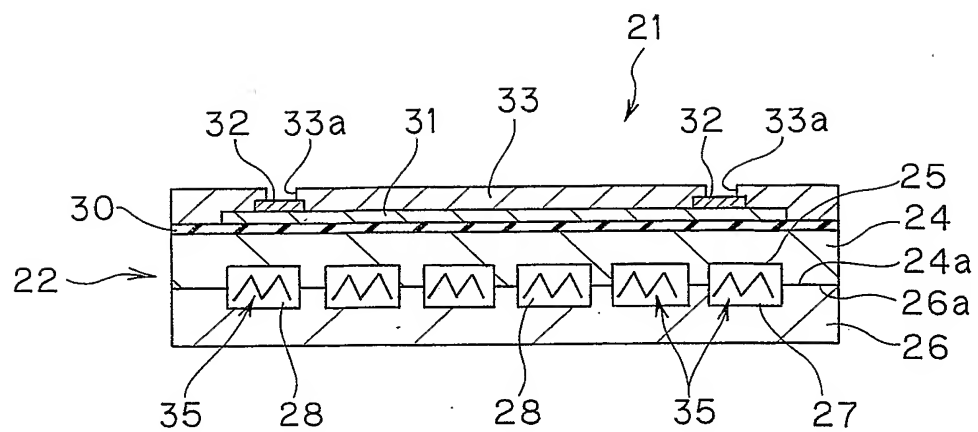


図 6

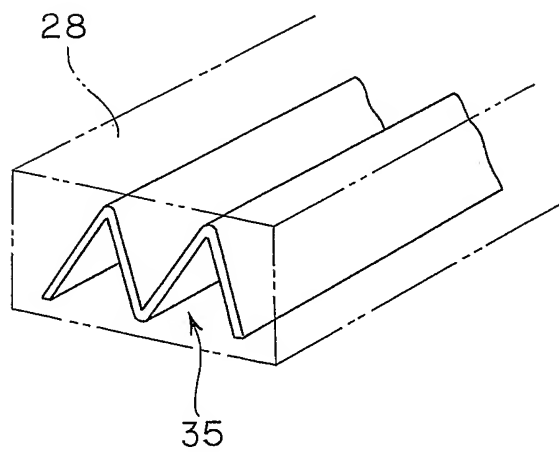


図 7

5/13

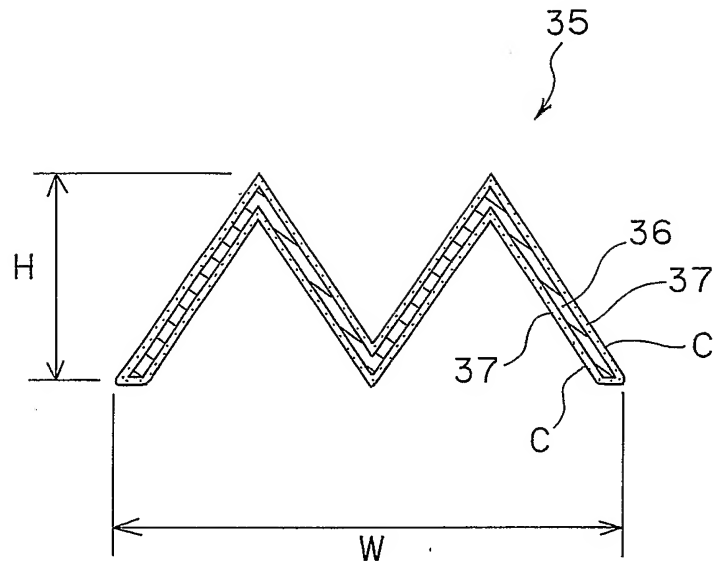


図 8

6/13

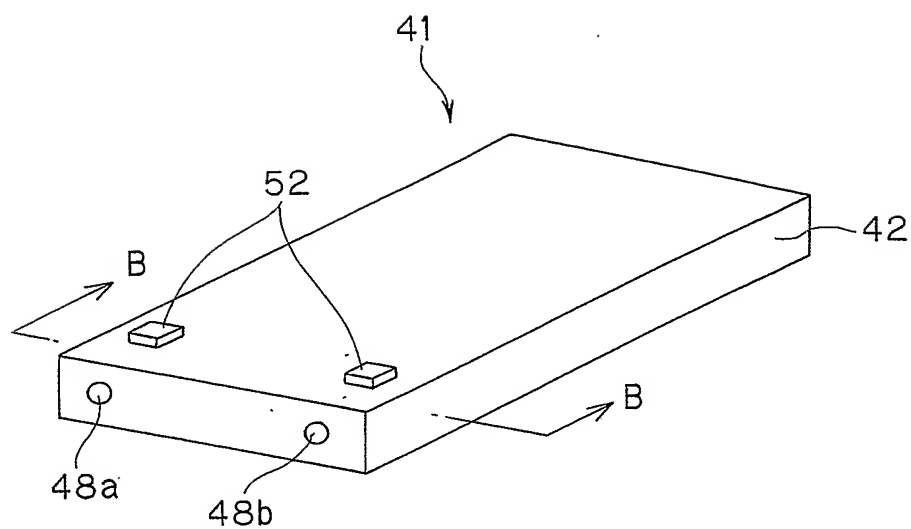


図 9

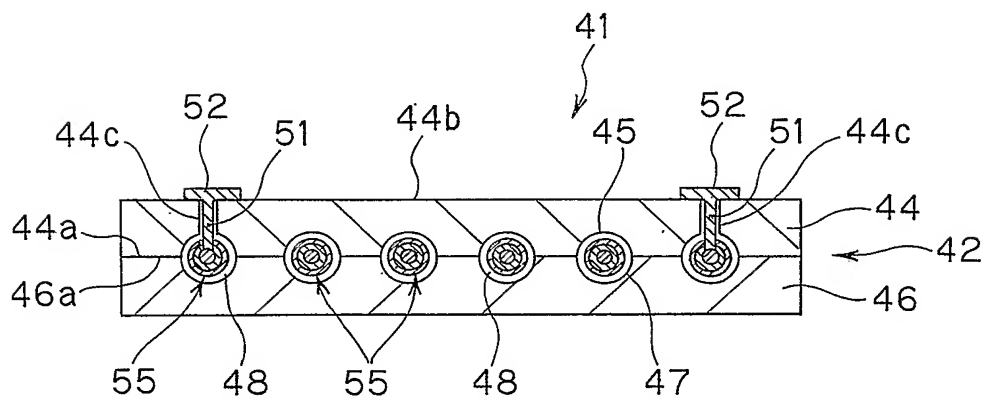


図 10

7/13

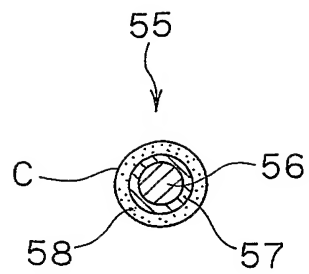


図 11

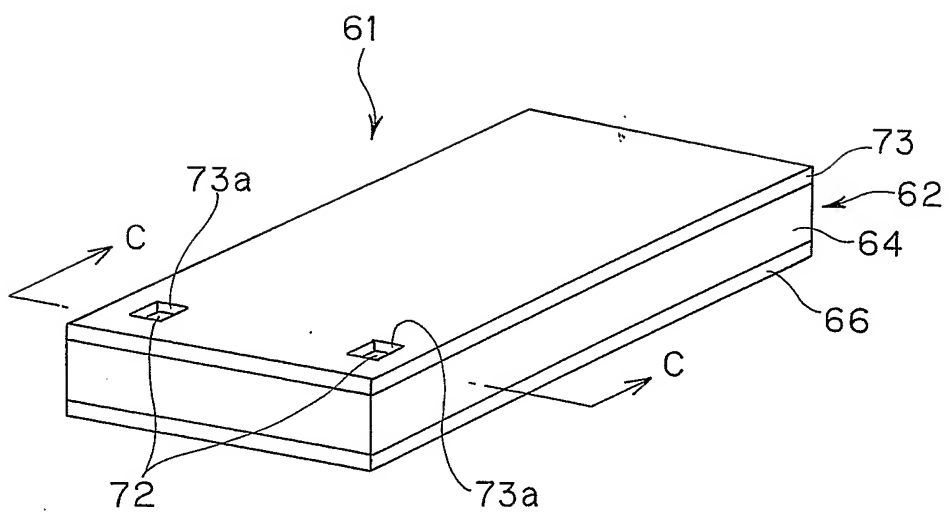


図 12



8/13

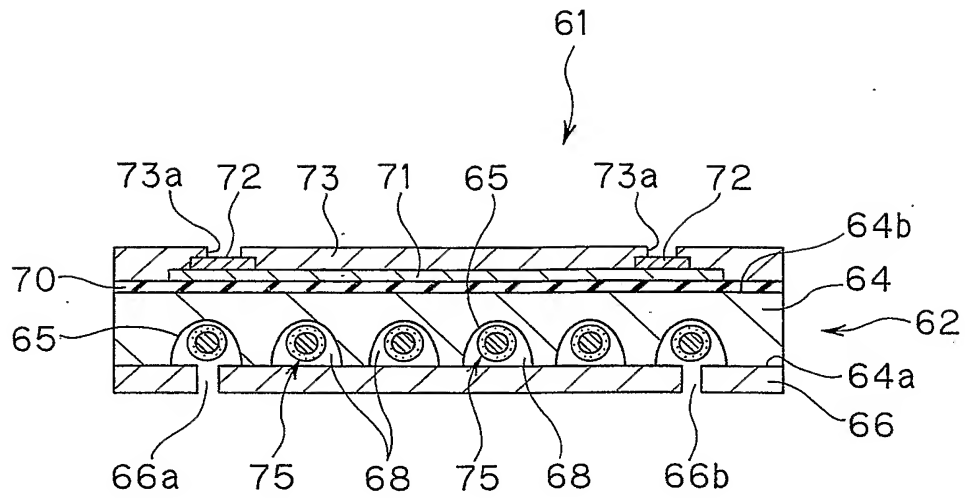


図 13

図 14A

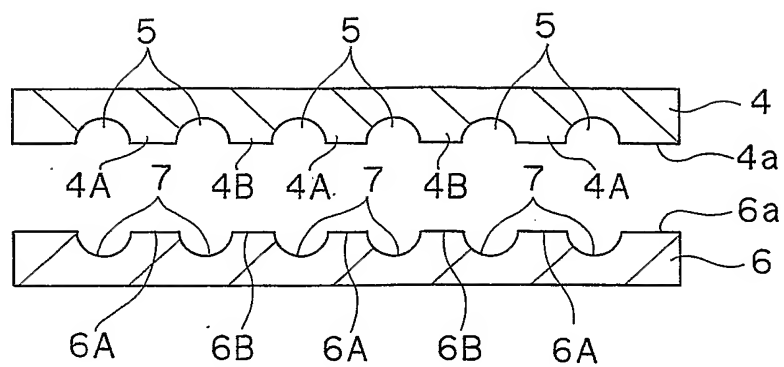


図 14B

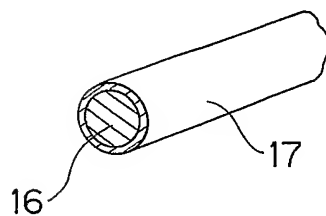
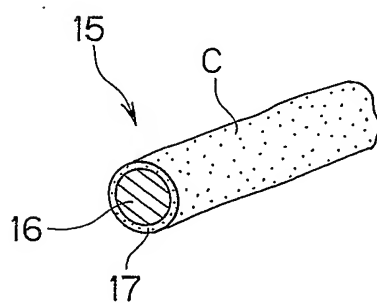


図 14C



10/13

図 15A

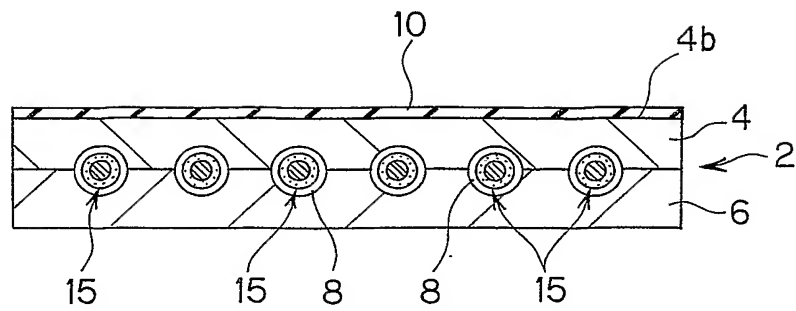


図 15B

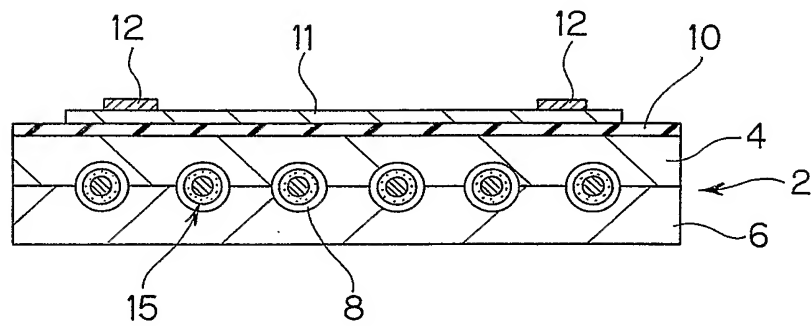


図 15C

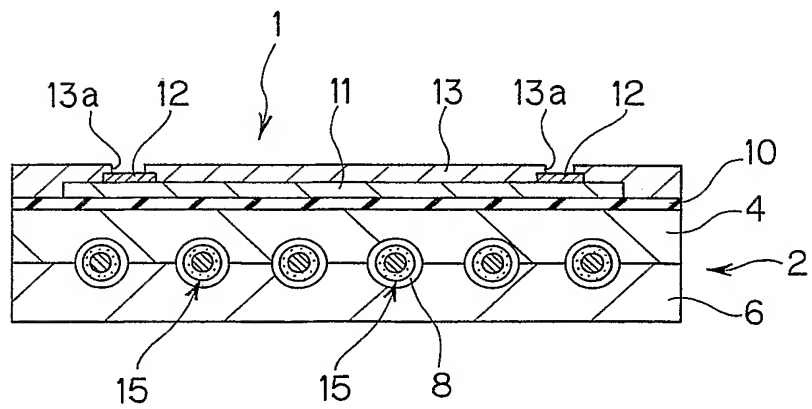


図 16A

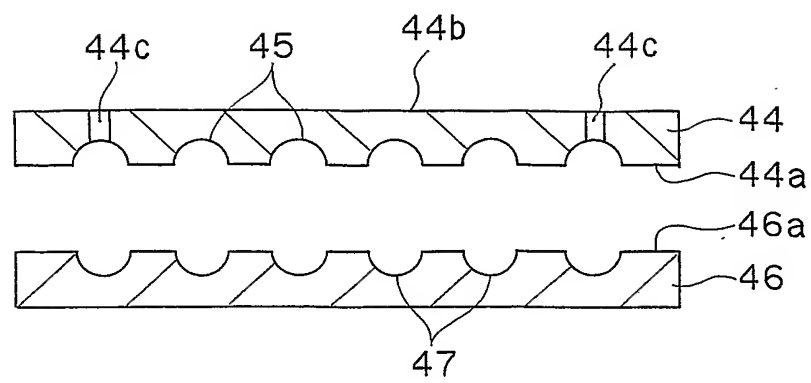


図 16B

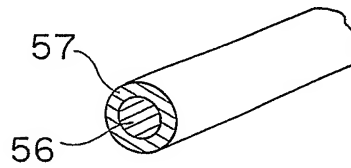


図 16C

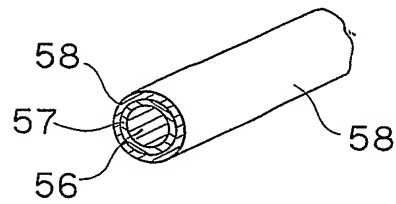
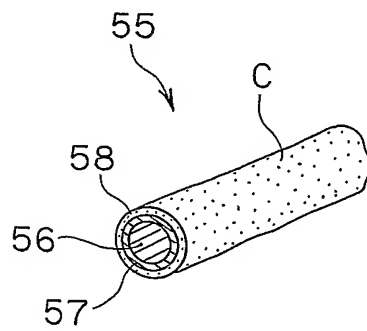


図 16D



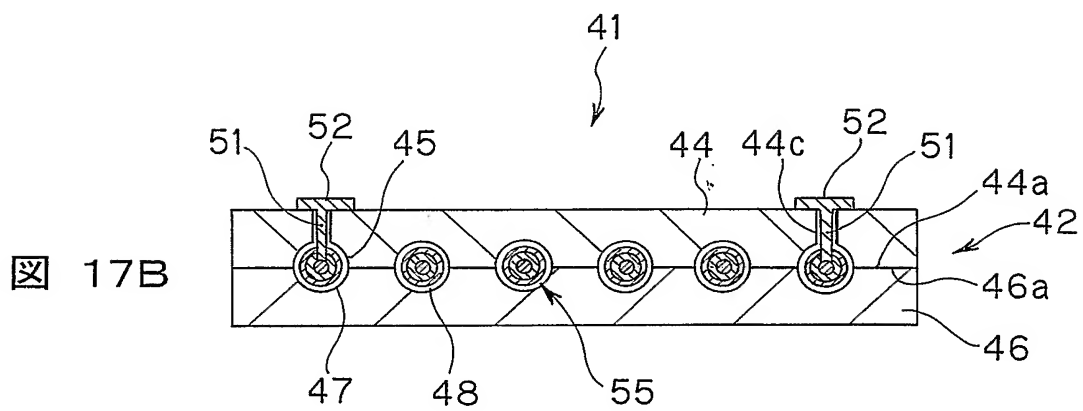
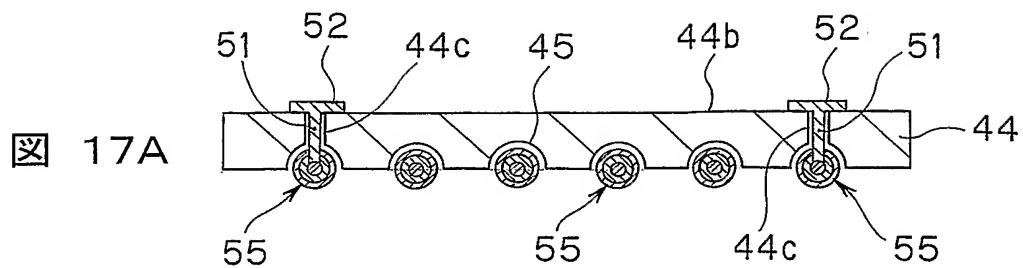


図 18A

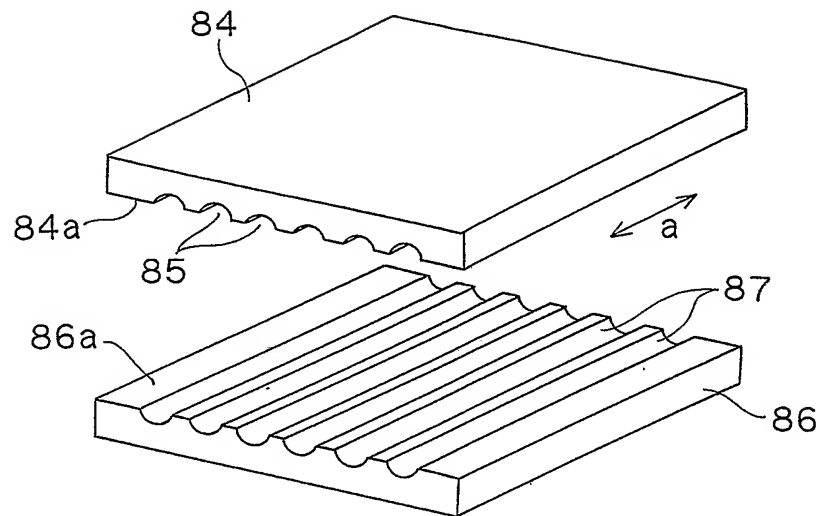


図 18B

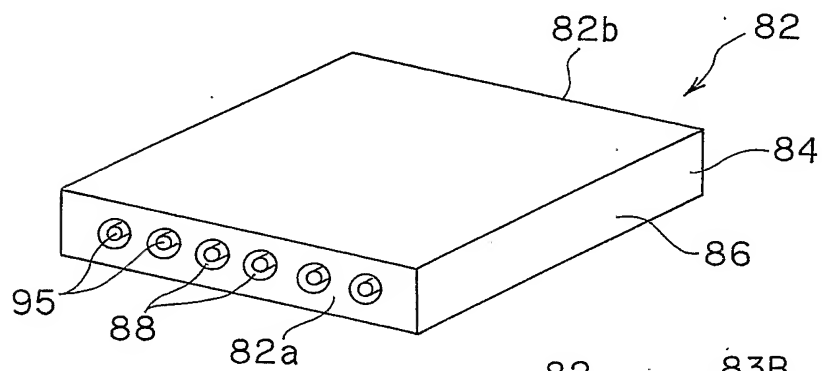
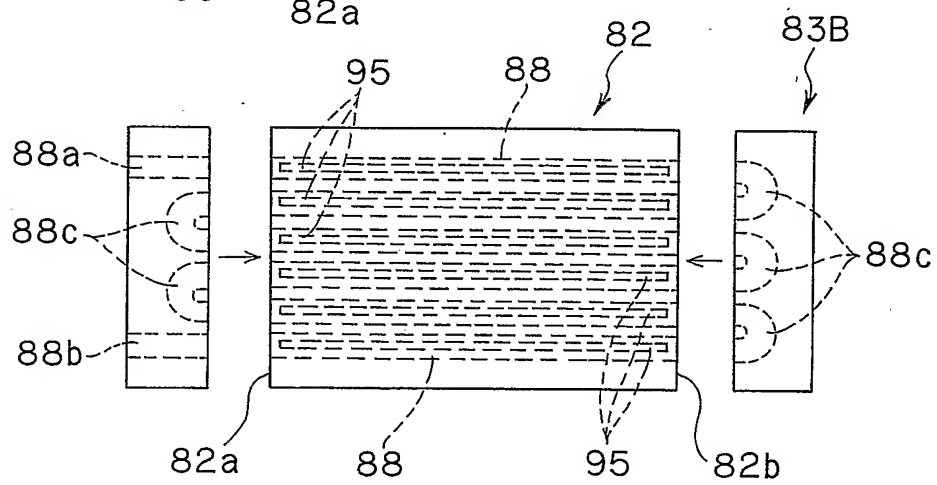


図 18C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003676

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/32, 3/38, B01J19/00, 35/02, 37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/32, 3/38, B01J19/00, 35/02, 37/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-290873 A (Casio Computer Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claims; Par. Nos. [0037], [0049] to [0059], [0069] to [0071], [0081], [0084]; Figs. 3, 6 to 10 (Family: none)	1-6, 12-15
P, X	JP 2004-188258 A (NOK Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. No. [0036]; Fig. 5 (Family: none)	1, 12
Y	JP 2003-168685 A (Casio Computer Co., Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Par. Nos. [0004] to [0008], [0030], [0071] to [0074] (Family: none)	1-6, 12-15, 21-24
A		7-11, 16-20, 25-29



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May, 2005 (24.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-507288 A (Battelle Memorial Institute), 25 February, 2003 (25.02.03), Claims 1, 8, 11; Par. Nos. [0026], [0047], [0064]; Figs. 8C, 8D, 9D & WO 01/012312 A2 & EP 1206316 A2 & US 2003/0031613 A1	1-6, 12-15, 21-24
Y	JP 2003-265949 A (Casio Computer Co., Ltd.), 24 September, 2003 (24.09.03), Claims; Par. Nos. [0044] to [0045] (Family: none)	2, 3, 13, 14, 22, 23
Y	JP 5-15778 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), Claim 1 (Family: none)	2, 3, 13, 14, 22, 23
Y	JP 3-196839 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 28 August, 1991 (28.08.91), Claims; page 2, upper right column, lines 15 to 20 (Family: none)	2, 4, 13, 15, 22, 24



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/32, 3/38, B01J19/00, 35/02, 37/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B3/32, 3/38, B01J19/00, 35/02, 37/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-290873 A (カシオ計算機株式会社) 2004. 10. 21, 特許請求の範囲, 【0037】, 【0049】 - 【0059】, 【0069】 - 【0071】, 【0081】, 【0084】 図 3, 図 6-10 (ファミリーなし)	1-6, 12-15
P, X	JP 2004-188258 A (NOK株式会社) 2004. 07. 08, 特許請求の範囲, 【0036】, 図 5 (ファミリーなし)	1, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9439

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2003-168685 A (カシオ計算機株式会社) 2003. 06. 13, 【0004】 - 【0008】 , 【0030】 , 【0071】 - 【0074】 (ファミリーなし)	1-6, 12-15, 21 -24 7-11, 16-20, 2 5-29
Y	JP 2003-507288 A (パッテル・メリアル・インスティテュート) 2003. 02. 25, 請求項 1, 8, 11, 【0026】 , 【0047】 , 【0064】 , 図 8C, 8D, 9D WO 01/012312 A2 & EP 1206316 A2 & US 2003/0031613 A1	1-6, 12-15, 21 -24
Y	JP 2003-265949 A (カシオ計算機株式会社) 2003. 09. 24, 特許請求の範囲, 【0044】 - 【0045】 (ファミリーなし)	2, 3, 13, 14, 22 , 23
Y	JP 5-15778 A (三菱重工業株式会社) 1993. 01. 26, 請求項 1 (ファミリーなし)	2, 3, 13, 14, 22 , 23
Y	JP 3-196839 A (三菱重工業株式会社) 1991. 08. 28, 特許請求の範囲, 第2 頁右上欄第 15-20 行 (ファミリーなし)	2, 4, 13, 15, 22 , 24